

称号及び氏名 博士（工学） 岸田 真男

学位授与の日付 平成 22 年 6 月 20 日

論文名 Determination of representative persistent organic pollutants in the environment and the characteristics of their abundance and behavior in Asian regions
(環境中に存在する代表的な残留性有機汚染物質の分析法開発およびアジア地域における濃度レベル・挙動の特徴)

論文審査委員 主査 坂東 博
副査 白井 正充
副査 久本 秀明

論文要旨

残留性有機汚染物質 (POPs) は、その難分解性のため、環境中に長期間残留し、食物連鎖を通じて生物に蓄積され、人の健康等に影響を及ぼすと考えられている。特に、2000 年に批准されたストックホルム条約では、ポリ塩化ビフェニル (PCBs)、ポリ塩素化ジベンゾパラダイオキシンおよびフラン (PCDD/Fs) 等の 12 物質について、国際的に使用禁止および削減に向けて取り組むことが採択された。この他、現在、多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 等が新規 POPs の候補として挙げられている。

POPsのうちPCDD/Fs及びダイオキシン様PCBs (ダイオキシン類) は猛毒な化学物質である。特に、ベトナム戦争時に使用された枯葉剤には最も毒性の高い2,3,7,8-TetraCDD (TCDD) が不純物として含まれていたため、散布地域での奇形出産等の増加に対し強い催奇性が指摘された。しかし、ベトナムにおける調査事例は少ない。また、ダイオキシン類は燃焼や農薬の合成過程において非意図的に生成するため、日本においても環境中へ大量に放出された。2000 年以降、地方自治体による常時監視が始まったが、データの使用用途は環境基準との比較等に限定されている場合が多い。また、これらの分析については、複雑な工程等、未だ多くの課題がある。

PAHs については、化石燃料の不完全燃焼等により生成するため、発生源は至る所に存在する。ベンゾ[a]ピレン (BaP) 等の高分子量物質は蒸気圧が低く、大気中では主に粒子態として存在するため、1970 年以降、粒子状 PAHs の調査が広く実施されてきた。一方、フェナンスレン (Ph) 等の低分子量物質は蒸気圧が高く、主に気相に存在する。これらの毒性は低い、大気中で NOx 等と反応し、ニトロ化物等の毒性の高い化合物が二次的に生成するため、気相-粒子間分配についても研究が進められている。しかし、アジアにおける調査事例は少なく、日本においても気相-粒子間分配に関する調査は少ない。そのため、アジアにおける汚染の実態解明は急務である。また、微小粒子中及び気体状 PAHs を同時に捕集する装置はほとんどなく、広域かつ詳細に大気内動態を把握するため、捕集装置の開発が望まれる。

本研究では、主にダイオキシン類と PAHs に焦点を当て、これらの分析手法を検討し、アジア地域における濃度レベルや挙動等の特徴について考察した。

第 1 章では、これまでのダイオキシン類及び PAHs 研究を概観するとともに問題点を指摘し、本研究の

目的を示した。

第2章では、底質中ダイオキシン類の高圧液体抽出(PLE)について基礎的知見を得るため、6種類の単一溶媒を用いて抽出温度(150~200度)の影響を検討した。トルエン、ジクロロメタン又はアセトニトリルを使用した場合、200度における抽出効率は従来法(ソックスレー抽出)と同程度あるいは若干上回った程度であったが、ベンゼンでは、抽出温度の上昇に伴い各化合物の抽出効率は上昇し、200度では従来法を大きく上回った。一方、アセトン又はメタノールでは、温度上昇に伴い低塩素化DD/Fsの抽出効率は上昇したが、高塩素化DD/Fsの抽出効率は低下した。OctaCDF標準溶液をアセトンで200度にて抽出した結果、粗抽出液からHeptaCDFsが検出された。この結果は、PLE過程において高塩素化物の脱塩素化が起こることを強く示唆している。

第3章では、大気中PAHsを粒径別粒子状・気体状別に捕集するため、新規サンプラーを開発し、その捕集効率を検討した。標準試薬を添加した石英繊維ろ紙(QFF)と洗浄済みポリウレタンフォーム(PUF)・活性炭繊維ろ紙(ACFF)をサンプラーに装着し、恒温室(20度又は35度)にて24時間、流速5L/分で大気を吸引した後、QFF上に残存したPAHsと揮散してPUF・ACFFに捕集されたPAHsを各々定量した。低分子量物質(MW:166~202)は、大半がQFFから揮散し、PUF・ACFFで捕集された(回収率:40~100%)が、高分子量物質(MW \geq 252)については、大半がQFF上に残存した(40~110%)。ベンズ[a]アントラセン、トリフェニレンおよびクリセン(MW=228)については、20度では大半がQFF上に残存した(\geq 84%)が、35度では添加した量の約半分が揮散した。このサンプラーを用いて、府内の道路沿道にて大気中PAHsの調査を実施した。

第4~7章では、アジア地域において大気中PAHsの観測を実施し、汚染の特性について考察した。

第4章では、ネパールのカトマンズにおいて、PM₁₀(粒径10 μ m以下の粒子)中PAHsの汚染状況を2003年1月~12月の1年間調査した。PAHs濃度は夏季に減少し、冬・春季に上昇した。主成分は5~7環化合物であった。冬・春季の濃度上昇は、レンガ工場での石炭の使用によるものと推察された。冬季における大気中PAHsの汚染状況を詳細に把握するため、2005年12月の3日間、粒子・気体状物質を調査した。粒子状PAHs濃度は2003年を大きく上回った。気体状PAHsの主成分はPh(3環)で、粒子態の主成分は4~7環化合物であり、2003年と比較して4環の比率が高かった。4環の粒子・気相分配は気温の影響を受けやすいことから、急激な気温の低下により気相中の物質が粒子(PM)上へ吸着したためと考えられる。カトマンズでは、冷気が谷底へ沈降しやすく接地逆転層が形成されやすいため、大気中PAHsの拡散が阻害され、PAHs濃度が急激に上昇したものと思われる。

第5章では、ベトナムのホーチミンシティ(HCMC)において、粒子状PAHsの汚染状況を2003年1月~翌年7月の19ヶ月間調査した。乾季におけるPM濃度は雨季を上回ったが、乾季のPAHs濃度は雨季を下回った。PAHsの主な発生源はガソリン車であると推察された。しかし、乾季の交通量は雨季を上回っており、乾季のPAHs濃度の低下は気象条件など他の影響を受けたと考えられる。一般的に、大気中のPMは雨水により沈降するが、粒子状PAHs濃度と降水量は正の相関があった。粒子状PAHsの大半は降雨により沈降しにくい微小粒子に存在するためと思われる。一方、PAHs濃度と日照時間は負の相関があった。さらに、代表的なPAHsについて、雨季の平均濃度に対する乾季の平均濃度の比と半減期は正の相関を示した。以上の結果から、HCMCにおけるPAHs濃度の季節変動については光分解の影響が強いことが示唆された。

第6章では、ベトナムのハノイの道路沿道10地点において、粒子・気体状PAHsの汚染状況を調査した。10地点のうち、バスターミナルにおいて最も高濃度のPAHsが検出された。PAHsの主な発生源はガソリン車であると推察された。比較的安定なベンゾ[e]ピレン(BeP)に対する反応性の高いBaPの濃度比を算出したところ、ターミナルにおける値は他の地点を大きく上回った。ターミナルでは昼間は路線バスが往来し、夜間には地方から物資を運搬するトラックが流入する。さらに、BeP/BaP比とPAHs濃度は正の相関があった。以上より、夜間の流入トラックの影響は大きいことが明らかとなった。

第7章では、大阪(都心・道路沿道の2地点)において、粒子状PAHsの汚染状況を2001年4月~翌年3月の1年間調査した。PAHs濃度は夏季に低く、冬季に上昇した。特に、両地点とも1月に100 ng m⁻³を超過した。両地点とも、PAHsの主な発生源はディーゼル車であると推察された。PAHs濃度は気温、日射量および風速と負の相関があった。さらに、冬季の接地逆転層の形成度合を温位勾配により推定したところ、1月の観測日における値は12月および2月の観測日を上回った。さらに、PAHs濃度と温位勾配は正の相関があった。以上より、1月においてPAHs濃度が大幅に上昇したのは温位が著しく高い接地逆転層

が形成したためと推察された。

第8～9章では、アジア地域における底質中 POPs を調査し、汚染の特性について考察した。

第8章では、ベトナムの HCMC、フエおよびハノイにて底質中 POPs および PAHs の汚染状況を調査した。都心部における POPs・PAHs 濃度は、郊外・田園地帯の値を大きく上回った。中でも、都心部の DDT 類濃度は他の地域を大きく上回ったことから、公衆衛生のための殺虫剤として使用されたと推定される。PAHs については、都心部及び郊外では石油の流出が主な発生源であり、田園地帯では化石燃料の燃焼が主な発生源であると推察された。

第9章では、枯葉剤が散布されたベトナム南部のカンゾーおよび大阪の神崎川流域にて、底質中ダイオキシン類の汚染状況を調査した。比較対象として、ハノイ（都心部）およびフエ（田園地帯）を選定した。カンゾーでの毒性等量（TEQ）は、フエ、ハノイおよび大阪の郊外と同程度であったが、大阪の都心部を大きく下回った。さらに、カンゾーにおける TCDD の TEQ への寄与率は他の調査地域を上回ったが、他の枯葉剤散布地域（文献値）を大きく下回った。これらの結果は、カンゾーにおいて枯葉剤の寄与が非常に低いことを示唆している。カンゾーでは、フエと同様、天然由来の寄与が支配的であった。一方、ハノイでは PCB 製品および燃焼由来の寄与が顕著であった。大阪の郊外においては、農薬、燃焼および PCB 製品の寄与が同程度であったが、都心部では、燃焼又は PCB 製品の寄与が大きく、高濃度汚染は産業廃棄物処理施設からの投棄あるいは PCB 製品の不適正管理によるものと推察された。

第10章では全体を総括し、本研究で得られた結果をまとめた。

審査結果の要旨

本論文は、健康への影響が懸念される残留性有機汚染物質の分析手法および環境中での動態について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 底質中ダイオキシン類の高圧液体抽出における抽出溶媒の種類と温度の影響を検討している。200℃という高温条件では抽出効率の向上は得られるものの、アセトンやメタノール溶媒では高塩素化物の脱塩素化が起き、逆に捕集効率の低下を招くことを明らかにしている。
- (2) ネパールのカトマンズ、ベトナムのホーチミンおよび大阪市中の各所で年間を通じて大気中の PAHs を分析し、カトマンズと大阪では夏季に濃度が低下し冬季に上昇するという結果を、ホーチミン市では乾季に低下し雨季に上昇するという季節変動の特徴を明らかにしている。気象データとの比較検討から、カトマンズと大阪では季節による接地境界層の発達強度の差が、ホーチミン市では乾季の強い日射による PAHs の光分解が季節変動の主要因であると結論付けている。
- (3) ハノイでは、道路沿道 10 箇所での大気中 PAHs 同時調査の結果と排出源別 PAHs 分布の特徴を利用して、市内道路沿道の PAHs に対する主な排出源は夜間流入の運送用トラックの寄与が大きいことを明らかにしている。
- (4) ベトナムでは、ハノイ、フエ、ホーチミン市のほかベトナム戦争時に枯葉剤が散布されたカンゾーにおいて、また大阪においても、底質中の各種 POPs の汚染状況を詳細に調べている。カンゾーのダイオキシン類毒性等量は他地域および大阪郊外での値と同程度であり、分析した中では大阪都心部における毒性等量が最も高く、カンゾーにおける枯葉剤の寄与が非常に小さいことを見出している。大阪都心部の高濃度汚染は燃焼または PCB 製品からの寄与が大きく、産業廃棄物処理施設からの投棄あるいは PCB 製品の不適正管理によるものと推定している。

以上の成果は、残留性有機汚染物質(POPs)の分析手法を検討すると共に、これまで情報の少なかったアジアにおけるこれら物質の濃度レベルや分布の特徴を明らかにし、また大阪での調査結果に基づくこれら物質の排出源特定の可能性について明らかにしたものであり、POPs に関する環境動態の理解と環境保全施策実施に貢献するところが大きい。また、申請者が自立して研究を行なうのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。